

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-313313

(P2003-313313A)

(43) 公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI		テーマコード* (参考)	
C 0 8 J	5/18	C 0 8 J	5/18	4F071	
B 2 9 C	33/68	B 2 9 C	33/68	4F100	
B 3 2 B	27/00	B 3 2 B	27/00	L	4F202
	27/20		27/20	Z	4J002
C 0 8 K	3/34	C 0 8 K	3/34		
審査請求 未請求 請求項の数10 O L				(全16頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2003-35735(P2003-35735)

(22) 出願日 平成15年2月13日(2003.2.13)

(31) 優先権主張番号 特願2002-46642(P2002-46642)

(32) 優先日 平成14年2月22日(2002.2.22)

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 柴山 晃一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 松本 弘丈

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 離型フィルム

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、離型性、非汚染性、回路パターンの凹凸への追従性に優れ、熱プレス成形温度においてもクッション性、強度、寸法安定性に優れ、かつ、ハロゲン系難燃剤を含有せずに優れた難燃性及び低い延焼性を有し安全性が高く、廃棄時の環境負荷が小さい離型フィルムを提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1～100重量部を含有する樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する離型フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂からなる樹脂 100 重量部、層状珪酸塩 0.1～100 重量部を含有する樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層有することを特徴とする離型フィルム。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂は、主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の離型フィルム。

【請求項 3】 主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂は、結晶性芳香族ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 2 記載の離型フィルム。

【請求項 4】 主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂は、結晶成分がブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 2 記載の離型フィルム。

【請求項 5】 少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂からなる樹脂 100 重量部、層状珪酸塩 0.1～100 重量部を含有する樹脂組成物からなる層は、170℃における貯蔵弾性率が 20～200MPa であり、170℃における引張破壊伸びが 500%以上であり、かつ、170℃において 3MPa で 60 分間加圧されたときに加圧された面の寸法変化率が 1.5%以下であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の離型フィルム。

【請求項 6】 層状珪酸塩が、モンモリロナイト、ヘクトライト、及び、膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の離型フィルム。

【請求項 7】 層状珪酸塩が、炭素数 6 以上のアルキルアンモニウムイオンを含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の離型フィルム。

【請求項 8】 層状珪酸塩は、樹脂組成物からなる層中において、広角 X 線回折測定法により測定した (001) 面の平均層間距離が 3nm 以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が 5 層以下の積層体として分散していることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の離型フィルム。

【請求項 9】 プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、又は、多層プリント配線板の製造工程において、プリブレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板又は銅箔を熱プレス成形する際に、プレス熱板とプリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、又は、多層プリント配線板との接着を防ぐために用いられることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の離型フィルム。

【請求項 10】 フレキシブルプリント基板の製造工程において、熱プレス成形によりカバーレイフィルムを熱硬化性接着剤で接着する際に、カバーレイフィルムと熱プレス板、又は、カバーレイフィルム同士の接着を防ぐために用いられることを特徴とする請求項 1、2、3、

4、5、6、7 又は 8 記載の離型フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、かつ、ハロゲン系難燃剤を含有せずに難燃性に優れ、廃棄処理が容易な離型フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、多層プリント配線板等の製造工程において、プリブレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板又は銅箔を熱プレスする際には、離型フィルムが使用されている。また、フレキシブルプリント基板の製造工程において、電気回路を形成したフレキシブルプリント基板本体に、熱硬化型接着剤によってカバーレイフィルムを熱プレス接着する際にも、カバーレイフィルムと熱プレス板とが接着するのを防止するために、離型フィルムが広く使用されている。

【0003】 近年、離型フィルムに対しては、熱プレス成形に耐え得る耐熱性、プリント配線基板や熱プレス板に対する離型性といった機能に加えて、環境問題や安全性に対する社会的要請の高まりから、廃棄処理の容易性が求められるようになってきた。また、熱プレス成形時の製品歩留り向上のため、銅回路に対する非汚染性も重要となってきた。

【0004】 従来、離型フィルムとしては、特許文献 1 や特許文献 2 において開示されているような、フッ素系フィルム、シリコーン塗布ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が用いられてきた。

【0005】 しかしながら、フッ素系フィルムは、耐熱性、離型性、非汚染性に優れているが、高価であるうえ、廃棄処理において焼却する際に燃焼しにくく、有毒ガスを発生するという問題点があった。一方、シリコーン塗布ポリエチレンテレフタレートフィルム及びポリメチルペンテンフィルムは、シリコーン又は構成成分中の低分子量体に移行することによってプリント配線基板と引き銅回路の汚染を引き起こし品質を損なうおそれがあるという問題点があった。また、ポリプロピレンフィルムは耐熱性に劣り離型性が不十分であるという問題点があった。

## 【0006】

【特許文献 1】 特開平 2-175247 号公報

【特許文献 2】 特開平 5-283862 号公報

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記現状に鑑み、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、かつ、ハロゲン系難燃剤を含有せずに難燃性に優れ、廃棄処理が容易な離型フィルムを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1～100重量部を含有する樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する離型フィルムである。以下に本発明を詳述する。

【0009】本発明の離型フィルムは、樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有するものである。上記樹脂組成物は、少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂からなる樹脂を含有するものである。上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリフェニレンエーテル樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂と、ポリスチレン樹脂等のポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂と相溶し得る熱可塑性樹脂との混合物；脂環式炭化水素樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂等が挙げられる。なかでも、非ハロゲン系の樹脂が好ましく、主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂がより好ましい。これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0010】上記非ハロゲン系の樹脂は、非ハロゲン系であることから廃棄後の処理で有毒ガスを発生することがない。なかでも、ポリフェニレンエーテル樹脂、脂環式炭化水素樹脂、主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂等の耐熱性の高い樹脂が好ましい。

【0011】上記ポリフェニレンエーテル樹脂としては、ポリフェニレンエーテル単独重合体及びポリフェニレンエーテル共重合体が挙げられる。上記ポリフェニレンエーテル単独重合体としては特に限定されず、例えば、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2,6-ジエチル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン）エーテル等が挙げられる。

【0012】上記ポリフェニレンエーテル共重合体としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエー

テル単独重合体の繰返し単位中に2,3,6-トリメチルフェノール等のアルキル三置換フェノール等を一部含有する共重合体や、これらのポリフェニレンエーテル共重合体に更にスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種又は2種以上がグラフト共重合された共重合体等が挙げられる。これらのポリフェニレンエーテル樹脂は、それぞれ単独で用いられてもよく、組成、成分、分子量等の異なるものが2種以上併用されてもよい。

【0013】上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂が無水マレイン酸基、グリシジル基、アミノ基、アリル基等の官能基の1種又は2種以上で変性されたもの等が挙げられる。これらの官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0014】上記ポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂との混合物としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂又は上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂と、スチレン単独重合体；スチレンと $\alpha$ -メチルスチレン、エチルスチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種又は2種以上との共重合体；スチレン系エラストマー等のポリスチレン樹脂との混合物等が挙げられる。上記ポリスチレン樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また、これらのポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂との混合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0015】上記脂環式炭化水素樹脂としては、高分子鎖中に環状の炭化水素基を有する炭化水素樹脂であれば特に限定されず、例えば、環状オレフィン、すなわちノルボルネン系モノマーの単独重合体又は共重合体等が挙げられる。これらの脂環式炭化水素樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0016】上記環状オレフィンとしては特に限定されず、例えば、ノルボルネン、メタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノドデカヒドロアントラセン、ジメタノデカヒドロアントラセン、ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロシクロペンタジエン、メタノオクタヒドロベンゾインデン、ジメタノオクタヒドロベンゾインデン、メタノデカヒドロベンゾインデン、ジメタノデカヒドロベンゾインデン、メタノオクタヒドロフルオレン、ジメタノオクタヒドロフルオレンやこれらの置換体等が挙げられる。これらの環状オレフィンは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0017】上記ノルボルネン等の置換体における置換基としては特に限定されず、例えば、アルキル基、アルキリデン基、アリール基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ピリジル基、ハロゲン原子等の公知の炭化水素基や極性基が挙げられる。これらの置換基は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0018】上記ノルボルネン等の置換体としては特に限定されず、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等が挙げられる。これらのノルボルネン等の置換体は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0019】上記脂環式炭化水素樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ジェイエスアール(JSR)社製の商品名「アートン」シリーズや日本ゼオン社製の商品名「ゼオノア」シリーズ、三井化学社製の商品名「アベル」シリーズ等が挙げられる。

【0020】上記主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂とは、ベンゼン環、置換ベンゼン環、ナフタレン環、置換ナフタレン環、アントラセン環、置換アントラセン環等の芳香環が主鎖の一部を構成しており、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子を有していない結晶性樹脂を意味する。上記主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂としては特に限定されず、例えば、結晶性芳香族ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂等が挙げられる。なかでも、ヘテロ原子を分子内に含まず焼却時の環境負荷を軽減でき、経済的にも有利な結晶性芳香族ポリエステル樹脂が好ましい。

【0021】上記結晶性芳香族ポリエステル樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、テレフタル酸ブタンジオールポリテトラメチレングリコール共重合体等が挙げられる。なかでも、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。ブチレンテレフタレート成分が結晶性芳香族ポリエステル樹脂の結晶性骨格として含まれることにより、非汚染性及び結晶性が優れたものとなる。

【0022】上記結晶性芳香族ポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸、又は、エステル形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と、低分子量脂肪族ジオール又は高分子量ジオールとを反応させることにより得ることができる。なかでも、芳香族ジカルボン酸、又は、エ

テルの形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と低分子量脂肪族ジオールとを反応させることにより得られる結晶性芳香族ポリエステル樹脂と、芳香族ジカルボン酸、又は、エステル形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と低分子量脂肪族ジオール及び高分子量ジオールとを反応させることにより得られる結晶性芳香族ポリエステル樹脂との混合樹脂が好適に用いられる。

【0023】上記混合樹脂の混合比としては特に限定されないが、芳香族ジカルボン酸、又は、エステル形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と低分子量脂肪族ジオールとを反応させて得られる結晶性芳香族ポリエステルが50~100重量%であり、芳香族ジカルボン酸、又は、エステル形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と、低分子量脂肪族ジオール及び高分子量ジオールとを反応させて得られる結晶性芳香族ポリエステルが0~50重量%であることが好ましい。

【0024】上記芳香族ジカルボン酸、又は、エステル形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体としては特に限定されず、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、オルトフタル酸ジメチル、ナフタリンジカルボン酸ジメチル、パラフェニレンジカルボン酸ジメチル等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0025】上記低分子量脂肪族ジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0026】上記高分子量ジオールとしては特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0027】上記混合樹脂は、高分子量ジオール成分を含まない結晶性芳香族ポリエステルからなるマトリックス中に、高分子量ジオール成分を含有する結晶性芳香族ポリエステルが微小に分散することにより、耐熱性、離型性を維持したうえで、優れた柔軟性を有するので、この混合樹脂を用いて得られた離型フィルムは、耐熱性及び離型性と、回路パターン、スルーホール等の基板の凹凸に対する追従性とのバランスにおいてきわめて優れたものである。

【0028】上記熱硬化性樹脂とは、常温では液状、半固形状又は固形状等であって常温下又は加熱下で流動性を示す比較的低分子量の物質が、硬化剤、触媒又は熱の

作用によって硬化反応や架橋反応等の化学反応を起こして分子量を増大させながら網目状の三次元構造を形成してなる不溶不融性の樹脂を意味する。

【0029】上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂等が好適である。これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0030】上記エポキシ樹脂とは、少なくとも1個のオキシラン環（エポキシ基）を有する有機化合物をいう。上記エポキシ樹脂中のエポキシ基の数としては、1分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当たり2個以上であることがより好ましい。ここで、1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算することにより求められる。

【0031】上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができ、例えば、以下に示したエポキシ樹脂（1）～エポキシ樹脂

（11）等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0032】上記エポキシ樹脂（1）としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ樹脂及びこれらの水添化物や臭素化物等が挙げられる。

【0033】上記エポキシ樹脂（2）としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ）シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス（2, 3-エポキ

シクロペンチル）エーテル等の脂環族エポキシ樹脂等が挙げられる。かかるエポキシ樹脂（2）のうち市販されているものとしては、例えば、商品名「EHP E-3150」（軟化温度71℃、ダイセル化学工業社製）等が挙げられる。

【0034】上記エポキシ樹脂（3）としては、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、炭素数が2～9（好ましくは2～4）のアルキレン基を含むポリオキシアルキレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオールのポリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0035】上記エポキシ樹脂（4）としては、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、サリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

【0036】上記エポキシ樹脂（5）としては、トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN, N'-ジグリシジル誘導体、p-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、m-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体等のグリシジリアルミン型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

【0037】上記エポキシ樹脂（6）としては、グリシジル（メタ）アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。なお、本明細書において、（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

【0038】上記エポキシ樹脂（7）としては、エポキシ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする重合体又はその部分水添物の重合体における不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。

【0039】上記エポキシ樹脂（8）としては、エポキシ化SBS等のような、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック又はその部分水添物の重合体ブロックとを同一分子内にもつブロック共重合体における、共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。

【0040】上記エポキシ樹脂（9）としては、1分子当たり1個以上、好ましくは2個以上のエポキシ基を有するポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0041】上記エポキシ樹脂(10)としては、上記エポキシ樹脂(1)～(9)の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入した、ウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0042】上記エポキシ樹脂(11)としては、上記エポキシ樹脂(1)～(10)にNBR、CTBN、ポリブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させたゴム変成エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0043】上記エポキシ樹脂の硬化反応に用いる硬化剤としては特に限定されず、従来公知のエポキシ樹脂用の硬化剤を用いることができ、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアンアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0044】上記アミン化合物としては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体；m-キシレンジアミン、 $\alpha$ -(m/pアミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導体等が挙げられる。

【0045】上記アミン化合物から合成される化合物としては特に限定されず、例えば、上記アミン化合物と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、エポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル系化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物及びその誘導

体等が挙げられる。

【0046】上記3級アミン化合物としては特に限定されず、例えば、N,N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビスシクロ(5,4,0)ウンデセン-1及びその誘導体等が挙げられる。

【0047】上記イミダゾール化合物としては特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0048】上記ヒドラジド化合物としては特に限定されず、例えば、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド及びその誘導体等が挙げられる。

【0049】上記メラミン化合物としては特に限定されず、例えば、2,4-ジアミノ-6-ビニル-1,3,5-トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

【0050】上記酸無水物としては特に限定されず、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物及びその誘導体等が挙げられる。

【0051】上記フェノール化合物としては特に限定されず、例えば、フェノールノボラック、 $\alpha$ -クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0052】上記熱潜在性カチオン重合触媒としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等のイオン性熱潜在性カチオン重合触媒；N-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステル等の非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒が挙げられる。



【0053】上記光潜在性カチオン重合開始剤としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩及び芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類、並びに、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体及びアリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等のイオン性光潜在性カチオン重合開始剤；ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノ、N-ヒドロキシイミドスホナート等の非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤が挙げられる。

【0054】上記熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂をグリシジル基、イソシアネート基、アミノ基等の熱硬化性を有する官能基で変性した樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0055】上記熱硬化性ポリイミド樹脂としては、分子主鎖中にイミド結合を有する樹脂であれば特に限定されず、具体的には、例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸との縮合重合体、芳香族ジアミンとビスマレイミドとの付加重合体であるビスマレイミド樹脂、アミノ安息香酸ヒドラジドとビスマレイミドとの付加重合体であるポリアミノビスマレイミド樹脂、ジシアネート化合物とビスマレイミド樹脂とからなるビスマレイミドトリアジン樹脂等が挙げられる。なかでもビスマレイミドトリアジン樹脂が好適に用いられる。これらの熱硬化性ポリイミド樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0056】上記ユリア樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応で得られる熱硬化性樹脂であれば特に限定されない。上記ユリア樹脂の硬化反応に用いられる硬化剤としては特に限定されず、例えば、無機酸、有機酸、酸性硫酸ナトリウムのような酸性塩からなる顕在性硬化剤；カルボン酸エステル、酸無水物、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等の塩類のような潜在性硬化剤が挙げられる。なかでも、貯蔵寿命等から潜在性硬化剤が好ましい。

【0057】上記アリアル樹脂としては、ジアリルフタレートモノマーの重合及び硬化反応によって得られるものであれば特に限定されない。上記ジアリルフタレートモノ

\*ノマーとしては、例えば、オルソ体、イソ体、テレ体が挙げられる。硬化反応の触媒としては特に限定されないが、例えば、 $\alpha$ -ブチルパーベンゾエートとジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシドとの併用が好適である。

【0058】上記ケイ素樹脂としては、分子鎖中にケイ素-ケイ素結合、ケイ素-炭素結合、シロキサン結合又はケイ素-窒素結合を含むものであれば特に限定されず、具体的には、例えば、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、ポリシラザン等が挙げられる。

【0059】上記ベンゾオキサジン樹脂としては、ベンゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によって得られるものであれば特に限定されない。上記ベンゾオキサジンモノマーとしては特に限定されず、例えば、オキサジン環の窒素にフェニル基、メチル基、シクロヘキシル基等の官能基が結合したもの等が挙げられる。

【0060】上記樹脂組成物は、層状珪酸塩を含有するものである。なお、本明細書において、層状珪酸塩とは、層間に交換性金属カチオンを有する層状の珪酸塩鉱物を意味し、天然物であってもよく、合成物であってもよい。

【0061】上記層状珪酸塩としては特に限定されず、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、サボナイト、バイデライト、スティブサイト及びノントロナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカ、バーミキュライト、ハロサイト等が挙げられる。なかでも、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの層状珪酸塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0062】上記層状珪酸塩の結晶形状としては特に限定されないが、平均長さの好ましい下限は0.01  $\mu$ m、上限は3  $\mu$ m、厚さの好ましい下限は0.001  $\mu$ m、上限は1  $\mu$ m、アスペクト比の好ましい下限は20、上限は500であり、平均長さのより好ましい下限は0.05  $\mu$ m、上限は2  $\mu$ m、厚さのより好ましい下限は0.01  $\mu$ m、上限は0.5  $\mu$ m、アスペクト比のより好ましい下限は50、上限は200である。

【0063】上記層状珪酸塩は、下記式(1)で定義される形状異方性効果が大きいことが好ましい。形状異方性効果の大きい層状珪酸塩を用いることにより、上記樹脂組成物は優れた力学的物性を有するものとなる。

【0064】

【数1】

形状異方性効果＝薄片状結晶の積層面の表面積／薄片状結晶の積層側面の表面積 (1)

ことができる。

【0066】上記層状珪酸塩のカチオン交換容量としては特に限定されないが、好ましい下限は50ミリ等量／100g、上限は200ミリ等量／100gである。50ミリ等量／100g未満であると、カチオン交換により層状珪酸塩の結晶層間にインターカレートされるカチ

【0065】上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸塩の薄片状結晶表面に存在するナトリウムやカルシウム等の金属イオンを意味し、これらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換性を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入（インターカレート）する

オン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が充分に非極性化（疎水化）されないことがある。200ミリ等量/100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなることがある。

【0067】上記層状珪酸塩としては、化学処理されることにより熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂からなる樹脂中への分散性を向上されたものであることが好ましい。かかる層状珪酸塩を、以下、有機化層状珪酸塩ともいう。上記化学処理としては、例えば、以下に示す化学修飾（1）法～化学修飾（6）法によって実施することができ、これらの化学修飾法は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0068】上記化学修飾（1）法とは、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法ともいい、具体的には、ポリフェニレンエーテル樹脂等の低極性樹脂を用いて上記樹脂組成物を得る際に予め層状珪酸塩の層間をカチオン性界面活性剤でカチオン交換し、疎水化しておく方法である。予め層状珪酸塩の層間を疎水化しておくことにより、層状珪酸塩と低極性樹脂との親和性が高まり、層状珪酸塩を低極性樹脂中により均一に微分散させることができる。

【0069】上記カチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩の結晶層間を充分に疎水化できることから、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンを含有する、炭素数6以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩が好適に用いられる。

【0070】上記4級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩、芳香環を有する4級アンモニウム塩、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩等が挙げられる。なかでも、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチ

レン-N-ラウリル-N、N-ジメチルアンモニウム塩等が好適である。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0071】上記4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルホスホニウム塩、トリオクチルメチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0072】上記化学修飾（2）法とは、化学修飾（1）法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0073】上記水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基としては特に限定されず、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボキシル基（二塩基性酸無水物も包含する）、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等が挙げられる。

【0074】上記水酸基と化学結合し得る官能基を有する化合物又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記官能基を有する、シラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0075】上記シラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いられてもよく、2種



以上が併用されてもよい。

【0076】上記化学修飾(3)法とは、化学修飾

(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基と化学的親和性の大きい官能基と、反応性官能基を分子末端に1個以上有する化合物とで化学処理する方法である。

【0077】上記化学修飾(4)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面を、アニオン性界面活性を有する化合物で化学処理する方法である。

【0078】上記アニオン性界面活性を有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理できるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0079】上記化学修飾(5)法とは、上記アニオン性界面活性を有する化合物のうち、分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0080】上記化学修飾(6)法とは、化学修飾

(1)法～化学修飾(5)法のいずれかの方法で化学処理された有機化層状珪酸塩に、更に、例えば、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂のような層状珪酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂を、熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂として用いる方法である。

【0081】上記層状珪酸塩は、樹脂組成物からなる層中において、広角X線回折測定法により測定される(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下に分散していることが好\*

5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合(%) =  $(Y/X) \times 100$  (2)

【0085】また、層状珪酸塩の積層体における積層数としては、層状珪酸塩の分散による効果を得るためには5層以下であることが好ましく、より好ましくは3層以下であり、更に好ましくは1層である。

【0086】上記樹脂組成物は、樹脂と層状珪酸塩との界面面積が十分に大きいことにより、樹脂と層状珪酸塩の表面との相互作用が大きくなるので、熔融粘度が高まり成形性が向上することに加え、常温から高温までの広い温度領域で弾性率等の力学的物性が向上し、樹脂のガラス転移点又は融点以上の高温でも力学的物性を保持することができ、高温時の線膨張率も低く抑え、高温での離型性を向上させることができる。かかる理由は明らかではないが、ガラス転移点又は融点以上の領域においても、微分散状態の層状珪酸塩が一種の疑似架橋点として作用しているためにこれら物性が発現すると考えられ

\*ましい。上記層状珪酸塩の上記平均層間距離が3nm以上であり、かつ、層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下の積層体として分散することにより、熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂と、層状珪酸塩との界面面積は十分に大きく、かつ、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離は適度なものとなり、層状珪酸塩の分散による十分な効果が得られ、上記樹脂組成物において、通常の無機充填材を用いたときよりも大きな力学的物性、難燃性の改善効果が得られる。

【0082】上記平均層間距離の好ましい上限は5nmである。5nmを超えると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に分離して相互作用が無視できるほど弱まるので、燃焼時の被膜形成が遅くなり、難燃性の向上が十分に得られないことがある。なお、本明細書において、層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶を層とみなした場合における層間の距離の平均を意味し、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、すなわち、広角X線回折測定法により算出することができるものである。

【0083】上記層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下の積層体として分散するとは、具体的には、層状珪酸塩の薄片状結晶間の相互作用が弱められて薄片状結晶の積層体の一部又は全部が分散していることを意味する。好ましくは、層状珪酸塩の10%以上が5層以下の積層体として分散しており、層状珪酸塩の20%以上が5層以下の積層体として分散していることがより好ましい。なお、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合は、上記樹脂組成物を透過型電子顕微鏡により5万～10万倍に拡大して観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数X及び5層以下の積層体として分散している積層体の層数Yを計測することにより、下記式(2)から算出することができる。

【0084】

【数2】

【数2】  $(Y/X) \times 100$  (2)

る。一方、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離が適度なものとなると、上記樹脂組成物は、燃焼時に、層状珪酸塩の薄片状結晶が移動して難燃被膜となり得る焼結体を形成しやすくなる。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形成されるので、外界からの酸素の供給を遮断するのみならず、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断することができ、上記樹脂組成物は優れた難燃性を発現する。

【0087】更に、上記樹脂組成物は、樹脂中では無機物に比べて気体分子の方がはるかに拡散しやすく、樹脂中を拡散する際に気体分子は無機物を迂回しながら拡散するので、ガスバリア性が向上する。同様にして気体分子以外に対するバリア性も向上し、耐溶剤性、吸湿性、吸水性等が向上する。これにより、樹脂組成物中の微量添加物が表面にブリードアウトしてメッキ不良等の不具合が発生することを抑制し、熱プレス成形時のクリーン

性を向上することもできる。かかる高温物性、寸法安定性、耐溶剤性、耐吸湿性、バリア性が発現することで、樹脂組成物の品質は向上する。

【0088】上記層状珪酸塩の配合量の下限は、少なくとも1種以上の熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂からなる樹脂100重量部に対して0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、難燃性や力学物性の改善効果が小さくなる。100重量部を超えると、本発明の離型フィルムのフィルム強度が低下することから実用性に乏しくなる。好ましい下限は0.5重量部、上限は50重量部である。0.5重量部未満であると、本発明の離型フィルムを薄く成形した際に十分な機械物性、難燃効果が得られないことがある。50重量部を超えると、成形性が低下することがある。より好ましい下限は2重量部、上限は20重量部である。2～20重量部であると機械物性、工程適性において問題となる領域はなく、十分な難燃効果が得られる。

【0089】上記樹脂組成物には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて特性を改質するために、改質用の熱可塑性樹脂、ゴム成分、オリゴマー類、造核剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、滑剤、難燃剤、防曇剤、繊維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、高級脂肪酸塩等の添加剤が配合されてもよい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なお、造核剤は、結晶を微細化するための結晶核となり、物性を均一化する補助手段とすることができる。

【0090】上記改質用の熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン樹脂、変性ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0091】上記ゴム成分としては特に限定されず、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体（EPM、EPDM）、ポリクロロブレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0092】上記酸化防止剤としては特に限定されず、例えば、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、3, 9-ビス〔2-〔3-（3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-プロピオニロキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

【0093】上記熱安定剤としては特に限定されず、例えば、トリス（2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-*tert*-ブチル- $\alpha$ -（3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）- $\rho$ -クメニルビス（ $p$ -ノニルフェニル）ホスファイト、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、ジトリデシル3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。

【0094】上記繊維としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等の無機繊維；アラミド繊維等の有機繊維等が挙げられる。

【0095】上記無機充填剤としては特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素、ハイドロタルサイトのような層状複水合物等が挙げられる。

【0096】上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、ヘキサブロモシクロデカン、トリス（2, 3-ジクロロプロピル）ホスフェート、ペンタブロモフェニルアリルエーテル等が挙げられる。

【0097】上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、*p*-*tert*-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン等が挙げられる。

【0098】上記帯電防止剤としては特に限定されず、例えば、N, N-ビス（ヒドロキシエチル）アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等が挙げられる。

【0099】上記高級脂肪酸塩としては特に限定されず、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0100】本発明の離型フィルムは、上記樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有するものである。本発明の離型フィルムは、上記樹脂組成物からなる層のみで構成された離型フィルム（以下、離型フィルム（I）ともいう）であつてもよく、層状珪酸塩を含有していない樹脂フィルムの少なくとも片面に上記離型フィルム（I）が積層された積層離型フィルム（以下、離型フィルム（II）ともいう）であつてもよい。

【0101】本発明の離型フィルム（I）は、単層構造であつてもよく、多層構造であつてもよい。本発明の離型フィルム（I）が多層構造である場合には、例えば、芳香族ジカルボン酸、又は、エステルの形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と低分子量脂肪族ジオールとを反応させて得られる結晶性芳香族ポリエステルを表層

とし、芳香族ジカルボン酸、又は、エステル形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と低分子量脂肪族ジオール及び高分子量ジオールとを反応させて得られる結晶性芳香族ポリエステルを含有する樹脂組成物を内層とすることにより、熱プレス成形に耐え得る耐熱性、離型性を維持しながら柔軟性を得ることができる。かかる層が積層されてなる離型フィルムは、耐熱性及び離型性と、回路パターン、スルーホール等の基板上の凹凸への追従性とのバランスがきわめて優れたものとなる。上記多層構造の本発明の離型フィルムにおける上記内層の厚さは、全体の厚さを1としたときに、好ましい上限は0.5である。

【0102】本発明の離型フィルム(I)の表面は、平滑性を有することが好ましいが、ハンドリングに必要なスリップ性、アンチブロッキング性等が付与されていてもよい。また、熱プレス成形時の空気抜けを目的として、少なくとも片面に適度のエンボス模様が設けられていてもよい。

【0103】本発明の離型フィルム(I)の厚さの好ましい下限は5 $\mu$ m、上限は300 $\mu$ mである。5 $\mu$ m未満であると、強度が不足することがあり、300 $\mu$ mを超えると、熱プレス成形時の熱伝導率が悪くなることがある。より好ましい下限は10 $\mu$ m、上限は100 $\mu$ mである。100 $\mu$ m未満であると、離型フィルムの断面積が小さいので、熱プレス成形時に生じる離型フィルムの収縮力を低減することができ、熱プレス成形による回路パターンへの影響を小さくすることができる。更に好ましい上限は50 $\mu$ m以下である。

【0104】本発明の離型フィルム(I)は、上記樹脂組成物からなることにより、170℃における貯蔵弾性率を20~200MPaにすることができる。20MPa未満であると、熱プレス成形に耐え得る耐熱性を発現することができないことがある。200MPaを超えると、熱プレス成形時に離型フィルムが充分変形しないため、回路パターン、スルーホール等の基板上の凹凸に対する追従性が低下し、例えば、フレキシブルプリント基板におけるカバーレイフィルムの回路パターンへの均一な密着性が低下することがある。好ましい上限は150MPaである。なお、上記貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定により得られるものであり、粘弾性スペクトロメータによって測定することができる。

【0105】本発明の離型フィルム(I)は、上記樹脂組成物からなることにより、170℃における引張破壊伸びを500%以上にすることができる。500%未満であると、熱プレス成形時に基板上の凹凸により裂けて、基板を汚染してしまうことがある。好ましくは800%以上である。なお、上記引張破壊伸びは、JISK7127に準拠して測定することができる。

【0106】本発明の離型フィルム(I)は、上記樹脂組成物からなることにより、170℃において3MPa

で60分間加圧されたときの加圧された面の寸法変化率を1.5%以下にすることができる。1.5%を超えると、熱プレス成形時に回路パターンを損なうことがある。好ましくは1.0%以下である。なお、上記寸法変化率は、加圧前に押出成形の方向(MD方向)及びそれに対する直角方向(TD方向)に100mm間隔の標線をそれぞれ記入し、加圧後に標線間距離を測定し、その平均値を $L_{MD}$ 及び $L_{TD}$ としたときに、下記式(3)で定義されるものである。寸法変化率 $_{MD又はTD}(\%) = \frac{L_{MD}又はL_{TD}-100}{100}$  (3)

【0107】本発明の離型フィルム(I)の製造方法としては特に限定されず、例えば、溶液キャスト法、熔融成形法等が挙げられる。上記溶液キャスト法としては特に限定されず、例えば、上記樹脂を溶剤に溶解した溶液を、金属製のエンドレスベルトや平滑な樹脂フィルム等の支持体上に塗工した後、塗膜を均一に加熱して乾燥させて成膜する方法等が挙げられる。また、上記溶液キャスト法は、べた印刷法であってもよい。上記熱硬化性樹脂の場合、溶液キャスト法にて乾燥塗膜を得た後、硬化させて本発明の離型フィルム(I)を得ることが一般的である。上記溶剤としては上記樹脂を溶解するものであれば特に限定されず、2種以上が併用されてもよい。上記溶液を塗工するためのコーターとしては特に限定されず、所望の塗工の厚さや溶液の粘度等の性状に合わせて適宜選択され、例えば、コンマコーター、ロールコーター、ダイコーター等の通常の塗工用コーターが挙げられる。上記塗膜の乾燥方法としては特に限定されず、通常の乾燥方法を用いることができるが、塗膜を均一に加熱して乾燥できることから、赤外線加熱が好適である。

【0108】上記熔融成形法としては特に限定されず、従来公知の熱可塑性樹脂フィルムの成膜方法を用いることができ、具体的には、例えば、空冷式及び水冷式インフレーション押出法、Tダイ押出法等が挙げられる。

【0109】本発明の離型フィルム(I)の製造においては、耐熱性、離型性、寸法安定性を向上させるために熱処理を行ってもよい。上記熱処理の温度は本発明の離型フィルム(I)を構成する樹脂組成物の融点よりも低い温度であれば高温であるほど効果的であり、170℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましい。

【0110】本発明の離型フィルム(I)の製造においては、耐熱性、離型性、寸法安定性を向上させるために、一軸又は二軸方向に延伸する方法、表面をパフロール等でこする方法等が行われてもよい。

【0111】本発明の離型フィルム(II)は、層状珪酸塩を含有していない樹脂フィルムの少なくとも片面に本発明の離型フィルム(I)が積層されてなる離型フィルムである。かかる本発明の離型フィルム(II)は、熱プレス成形の際に圧力を均一にかけるのに必要なクッション性や強度を有しており、例えば、フレキシブルプ

リント基板におけるカバーレイフィルムの回路パターンへの均一な密着性に優れている。

【0112】上記樹脂フィルムを構成する樹脂組成物としては特に限定されないが、例えば、使用後の廃棄の容易さから、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のオレフィン樹脂が好ましい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0113】上記樹脂フィルムには、積層される本発明の離型フィルム(I)との接着性を向上させるために、酸変性ポリオレフィン樹脂、グリシジル変性ポリオレフィン樹脂等の変性ポリオレフィン樹脂や上記離型フィルム(I)を構成する樹脂組成物が混合されてもよい。かかる混合がなされた樹脂組成物は、上記樹脂フィルムと積層される本発明の離型フィルム(I)との接着樹脂層を形成するのに用いてもよく、上記樹脂フィルム自体を形成するのに用いてもよい。

【0114】上記樹脂フィルムを構成する樹脂組成物の融点の好ましい下限は50℃、上限は130℃である。融点が50℃~130℃であると、プリプレグや熱硬化性接着剤のスルーホールへのしみだしを抑制し、また、回路パターンへの均一な密着性を得ることができる。

【0115】上記樹脂フィルムを構成する樹脂組成物の170℃における複素粘性率の好ましい下限は100 Pa・s、上限は10000 Pa・sである。100~10000 Pa・sであると、回路パターンへの均一な密着性を得ることができる。

【0116】上記樹脂フィルム上に積層される本発明の離型フィルム(I)の厚さの好ましい下限は0.5 μm、上限は100 μmである。0.5 μm未満であると、強度が不足することがある。100 μmを超えると、熱伝導率が低下することがあり、コストも高くなる。

【0117】本発明の離型フィルム(II)の好ましい厚さの下限は5 μm、上限は300 μmである。5 μm未満であると、強度が不足することがある。300 μmを超えると、熱プレス成形時の熱伝導率が低下することがある。より好ましい下限は25 μm、上限は200 μmである。

【0118】本発明の離型フィルム(II)の軟化温度の好ましい下限は40℃、上限は120℃である。40~120℃であると、プリプレグや熱硬化性接着剤のスルーホールへのしみだしを抑制し、また、回路パターンへの均一な密着性を得ることができる。なお、上記軟化温度の測定はJIS K 7196に準拠することにより行うことができる。

【0119】本発明の離型フィルム(II)の製造方法としては特に限定されず、例えば、水冷式及び空冷式共押出インフレーション法、共押出Tダイ法で製膜する方

法、本発明の離型フィルム(I)に樹脂フィルムを構成する樹脂組成物を押出ラミネーション法にて積層する方法、本発明の離型フィルム(I)と上記樹脂フィルムとをドライラミネーションする方法、溶液キャスト法、熱プレス成形法等が挙げられる。なかでも、各層の厚さの制御に優れていることから共押出Tダイ法で製膜する方法が好ましい。

【0120】上記溶液キャスト法では、例えば、上記樹脂フィルム上にアンカー層を下塗り処理した後、アンカー層上に非ハロゲン系の結晶性樹脂を溶剤に溶解した溶液を塗工し、塗膜を均一に加熱し乾燥させて本発明の離型フィルム(I)を形成させる。

【0121】上記熱プレス成形では、例えば、上記樹脂フィルムと本発明の離型フィルム(I)とを重ね合わせて熱プレス成形する。熱プレス成形の前に予め共押出、貼合わせ等の公知の方法で、本発明の離型フィルム

(I)上に上記樹脂フィルムの接着樹脂層を設けてもよい。

【0122】本発明の離型フィルム(II)の製造においては、耐熱性、離型性、寸法安定性を向上させるために、熱処理、表面をバフロール等でこする処理等が行われてもよい。上記熱処理の温度は本発明の離型フィルム(I)を構成する樹脂組成物の融点よりも低い温度であれば高温であるほど効果的であり、170℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましい。

【0123】本発明の離型フィルムは、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、安全かつ容易に廃棄処理できることから、プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、又は、多層プリント配線板の製造工程において、プリプレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板又は銅箔を熱プレス成形する際に、プレス熱板とプリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、又は、多層プリント配線板との接着を防ぐために好適に用いられる。

【0124】本発明の離型フィルムは、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、安全かつ容易に廃棄処理できることから、フレキシブルプリント基板の製造工程において、熱プレス成形によりカバーレイフィルムを熱硬化性接着剤で接着する際に、カバーレイフィルムと熱プレス板、又は、カバーレイフィルム同士の接着を防ぐために好適に用いられる。

【0125】更に、本発明の離型フィルムは、ガラスクロス、炭素繊維、又は、アラミド繊維とエポキシ樹脂とからなるプリプレグをオートクレーブ中で硬化させて製造される釣竿やゴルフクラブのシャフト等のスポーツ用品、航空機の部品、ポリウレタンフォーム、セラミックシート、電気絶縁板等の製造においても好適に使用される。

【0126】本発明の離型フィルムは、耐熱性及び機械特性に優れ、廃棄時の環境負荷も小さい。また、本発明の離型フィルムは、層状珪酸塩を含有することにより、

熱プレス成形温度における優れた寸法安定性を有し、回路パターンのズレ等の不具合を抑制することができ、製造工程等での万一の火災の場合でも優れた難燃性及び低い延焼性を有し、安全性が高い。更に、本発明の離型フィルムは、融点と貯蔵弾性率とを制御することにより、熱プレス成形温度における構成分子の分子運動を抑制し、優れた離型性を発現させることができ、貯蔵弾性率と引張破壊伸びとを制御することにより、熱プレス成形温度におけるクッション性と強度とを兼ね備え、回路パターンの凹凸への優れた追従性を発現し、かつ、クッション層樹脂の基板表面への漏出を抑制することができる。このように本発明の離型フィルムを用いることにより、プリント配線板の製造における熱プレス成形の際の製品歩留まりを飛躍的に向上させることができる。

#### 【0127】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0128】（実施例1）

##### （1）離型フィルムの作製

熱可塑性樹脂としてペルブレン P150B（東洋紡績社製、ポリエステル樹脂）100重量部、ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト（豊順洋行社製、New S-Ben D）7.7重量部を押出機に投入し、230℃で熔融可塑性しTダイスより押出成形して厚さ50μmのフィルムを得、これを離型フィルム（I）とした。

##### 【0129】（2）樹脂フィルムの作製

低密度ポリエチレン樹脂（日本ポリケム社製、ノバテックLD LE425）を押出機に投入し、230℃に加熱して熔融可塑性しTダイスより押出成形して、厚さ100μmの樹脂フィルムを得た。

##### 【0130】（3）銅張り積層板の作製

厚さ25μmのポリイミドフィルム（デュボン社製、カプトン）をベースフィルムとし、ベースフィルム上に厚さ35μm、幅50μmの銅箔を厚さ20μmのエポキシ系接着剤層で接着した銅張り積層板を得た。

##### 【0131】（4）カバーレイフィルムの作製

厚さ25μmのポリイミドフィルム（デュボン社製、カプトン）上に、流動開始温度80℃のエポキシ系接着剤を厚さ20μmで塗布してカバーレイフィルムを得た。

##### 【0132】（5）フレキシブルプリント基板の作製

上記離型フィルム（I）、銅張り積層板、カバーレイフィルム、離型フィルム（I）、樹脂フィルムをこの順に重ね合わせたものを1セットとして、32セットを熱プレス板に載置し、プレス温度170℃、プレス圧300N/cm<sup>2</sup>、プレス時間60分間の条件で熱プレス成形した後、プレス圧を開放し、樹脂フィルムを取り除き、離型フィルム（I）を引き剥がして、フレキシブルプリント基板を得た。

【0133】（実施例2）熱可塑性樹脂としてペルブレン P150B（東洋紡績社製、ポリエステル樹脂）の代りに、ハイトレル 4275JB（東レ・デュボン社製）を用いて離型フィルム（I）を得たこと以外、実施例1と同様にしてフレキシブルプリント基板を得た。

【0134】（実施例3）熱可塑性樹脂としてペルブレン P150B（東洋紡績社製、ポリエステル樹脂）100重量部、ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト（豊順洋行社製、New S-Ben D）7.7重量部を押出機に投入し、230℃で熔融可塑性しTダイスより押出成形して厚さ25μmのフィルムを得た。得られたフィルムを実施例1（2）と同様にして作製された樹脂フィルムの上に重ねて180℃の熱プレスにて加圧ラミネートしたものを離型フィルム（II）とした。この離型フィルム（II）を離型フィルム（I）と樹脂フィルムとを重ね合わせたものの代りに使用したこと以外、実施例1と同様にしてフレキシブルプリント基板を作製した。

【0135】（比較例1）ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト（豊順洋行社製、New S-Ben D）を用いなかったこと、及び、熱可塑性樹脂としてペルブレン P150B（東洋紡績社製、ポリエステル樹脂）の代りに、ノバテックPP FB3GT（日本ポリケム社製、非ハロゲン系の結晶性樹脂）を押出機に投入し、250℃で熔融可塑性しTダイスより押出成形して厚さ50μmのフィルムを得、離型フィルム（I）としたこと以外、実施例1と同様にしてフレキシブルプリント基板を作製した。

【0136】（比較例2）ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト（豊順洋行社製、New S-Ben D）を用いずに離型フィルム（I）を得たこと以外は、実施例1と同様にしてフレキシブルプリント基板を作製した。

【0137】（評価）実施例1、2及び比較例1、2で作製された離型フィルム（I）、実施例3で作製された離型フィルム（II）について、それぞれ下記方法により各種物性を測定した。

##### 【0138】（1）貯蔵弾性率

粘弾性スペクトロメーター（レオメトリックサイエンティフィックエフイー社製、RSA-2）を用い、昇温速度5℃/分、周波数1.61Hz、ひずみ0.05%の条件で測定した。

##### 【0139】（2）引張破壊伸び

JIS K 7127に準拠し、試験片タイプ5の打ち抜き試験片について試験速度500mm/分の条件で測定した。

##### 【0140】（3）寸法変化率

押出成形の方向（MD方向）及びそれに対する直角方向（TD方向）に100mm間隔の標線をそれぞれ記入

し、プレス温度170℃、プレス圧3MPa、プレス時間60分間の条件でプレスを行った後、標線間距離の平均

$$\text{寸法変化率}_{MD \text{ 又は } TD} (\%) = L_{MD \text{ 又は } TD} - 100 \quad (3)$$

【0141】(4) 層状珪酸塩の平均層間距離

X線回折測定装置（リガク社製、RINT1100）を用いて、層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの $2\theta$ を測定した。下記式（4）のブラッグの回折式により、層状珪酸塩の（001）面間隔 $d$ を算出し、得られた $d$ を平均層間距離（nm）とした。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

上記式（4）中、 $\lambda$ は0.154であり、 $\theta$ は回折角を表す。

【0142】(5) 5層以下の積層体として分散している※

$$\text{5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合} (\%) = (Y/X) \times 100 \quad (2)$$

【0144】(6) 燃焼時形状保持性

ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、100mm×100mmに裁断した離型フィルムにコーンカロリメーターによって50kW/m<sup>2</sup>の熱線を照射して燃焼させた。このとき燃焼前後での離型フィルムの形状の変化を目視で観察し、下記判定基準により燃焼時形状保持性を評価した。

○：形状変化は微少であった。

×：形状変化が激しかった。

【0145】(7) 最大発熱速度

ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、100mm×100mmに裁断した厚さ50μmの離型フィルムにコーンカロリメーターによって50kW/m<sup>2</sup>の熱線を照射して燃焼させ、このときの最大発熱速度（kW/m<sup>2</sup>）を測定した。

【0146】実施例1、2、3及び比較例2で作製されたフレキシブルプリント基板では、カバーレイフィルムのない銅箔からなる電極部分においても銅箔が完全に露出しており、離型フィルム（I）及び離型フィルム（II）の剥離性は良好であった。また、カバーレイフィルムと基板本体とは完全に密着しており、空気の残存部分（ボイド）は認められず、密着性は良好であった。また、有機物の付着による電極汚染は認められず、電極部分の銅箔の導電性は充分であり、実用上問題となるような回路の変形も見られなかった。更に、カバーレイフィルムのない部分での銅箔表面への接着剤の流れ出しは、カバーレイフィルム端部より0.1mm以下であり、接着剤の流れ出しは充分に防止されていた。

【0147】

【表1】

\* 均値 $L_{MD}$ 及び $L_{TD}$ を測定した。下記式（3）より寸法変化率 $_{MD \text{ 又は } TD}$ を算出した。

※ 層状珪酸塩の割合

透過型電子顕微鏡を用いて5万～10万倍で観察して、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数（X）、及び、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の層数（Y）を計測し、下記式（2）により5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合（%）を算出した。

【0143】

【数3】



	離型フィルム(I)				樹脂フィルム		離型フィルム物性							実性能					
	樹脂		層状珪酸塩		厚さ (μm)	LDPC樹脂 フィルム・ 適用形態	厚さ (μm)	融点 (℃)	貯蔵 弾性率 (MPa)	破壊 伸び (%)	寸法 変化率 (%)	平均層間 距離 (nm)	5層以上 珪酸塩の 割合 (%)	燃焼時 形状 保持性	最大発熱 速度 (kW/m <sup>2</sup> )	剥 離 性	密 着 性	電 極 汚 染	回 路 変 形
	種類	重量部	重量部	重量部															
実施例	1	ベルブレン PI50B	100	7.7	50	重ね合わせ	100	210	120	1500	MD:0.6 TD:0.5	3.5以上	10以下	○	380	良好	良好	なし	なし
	2	ハイトレル 4275JB	100	7.7	50	重ね合わせ	100	203	50	1800	MD:1.0 TD:0.8	3.5以上	10以下	○	400	良好	良好	なし	なし
	3	ベルブレン PI50B	100	7.7	25	加圧 ラミネート	100	210	120	1500	MD:0.6 TD:0.5	3.5以上	10以下	○	900	良好	良好	なし	なし
比較例	1	ノバテックPP FBSGT	100	—	50	重ね合わせ	100	159	測定不可				—	×	1300	溶解層が実用出来ない			
	2	ベルブレン PI50B	100	—	50	重ね合わせ	100	210	83	1500	MD:1.2 TD:1.0	—	—	×	650	良好	良好	なし	なし

\*【0148】実施例1、2、3で作製された離型フィルムは各種物性に優れ、これを用いて得られたフレキシブルプリント基板では、電極汚染や回路の変形が発生することなく、良好な密着性を示した。一方、層状珪酸塩を用いなかった比較例1、2で作製された離型フィルムは燃焼時の形状保持性等で劣っていた。

【0149】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、かつ、ハロゲン系難燃剤を含有せずに難燃性に優れ、廃棄処理が容易な離型フィルムを提供することができる。

【0150】

【作用】本発明の離型フィルムは、耐熱性及び機械特性に優れ、廃棄時の環境負荷も小さい。また、本発明の離型フィルムは、層状珪酸塩を含有することにより、熱プレス成形温度における優れた寸法安定性を有し、回路パターンのズレ等の不具合を抑制することができ、製造工程等での万一の火災の場合でも優れた難燃性及び低い延焼性を有し、安全性が高い。更に、本発明の離型フィルムは、融点と貯蔵弾性率とを制御することにより、熱プレス成形温度における構成分子の分子運動を抑制し、優れた離型性を発現させることができ、貯蔵弾性率と引張破壊伸びとを制御することにより、熱プレス成形温度におけるクッション性と強度とを兼ね備え、回路パターンの凹凸への優れた追従性を発現し、かつ、クッション層樹脂の基板表面への漏出を抑制することができる。このように本発明の離型フィルムを用いることにより、プリント配線板の製造における熱プレス成形の際の製品歩留まりは飛躍的に向上する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08L 67/02

101/00

H05K 3/00

識別記号

F I

C08L 67/02

101/00

H05K 3/00

テマコード\* (参考)

Z

Fターム(参考) 4F071 AA14 AA22 AA28 AA29 AA30  
AA33 AA40 AA42 AA43 AA45  
AA49 AA51 AA52 AA54 AA58  
AA60 AA60X AA64 AA65  
AA78 AB26 AB30 AE12 AE22  
AF20Y AF21Y AF54Y AH13  
BA01 BB06 BC01 BC17  
4F100 AA03A AC03A AC05A AC10A  
AK01A AK42A AR00B BA02  
BA07 GB90 JA11A JB13A  
JB16A JJ03 JJ07 JK02A  
JL04A JL06 JL14 JL14B  
YY00A  
4F202 AA03 AA13 AA24 AA25 AA32  
AA36 AB07 AB16 AC03 AG01  
AG03 AH36 AJ11 CA09 CA17  
CM72 CM73  
4J002 BB001 BC031 BE021 BE061  
BF021 BG041 BG051 BK001  
CB001 CC041 CC161 CC181  
CD001 CD051 CD061 CE001  
CF001 CF011 CF051 CF061  
CF071 CF081 CF211 CH071  
CH091 CK021 CL001 CM011  
CM021 CM041 CM051 CN031  
CP001 DJ006 DJ056 FB086  
FB096 FB106 FB146 FD016  
GQ00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**